



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 395 625  
A2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90890106.9

⑮ Int. Cl. 5: H01F 1/053

⑭ Anmeldetag: 06.04.90

⑯ Priorität: 28.04.89 AT 1021/89

⑰ Anmelder: BÖHLER Gesellschaft m.b.H.  
Nordwestbahnstrasse 12-14  
A-1201 Wien(AT)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.10.90 Patentblatt 90/44

⑱ Erfinder: Pacher, Oskar, Dr.  
Kleinweg 6  
A-8041 Graz(AT)  
Erfinder: Heiss, Siedfried, Dr.

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

A-3333 Böhlerwerk(AT)

⑲ Permanent(-werkstoff) sowie Verfahren zu seiner Herstellung.

⑳ Die Erfindung betrifft einen gesinterten SE-Fe-B Permanentmagnetwerkstoff sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Erfindungsgemäß ist zur Verbesserung der magnetischen Kennwerte vorgesehen, daß in bzw. an den Korngrenzen und/oder im Korngrenzenbereich der magnetischen Phase, vorzugsweise  $SE_2Fe_14B$ , wobei SE den Korngrenzen und/oder im Korngrenzenbereich der magnetischen Phase, vorzugsweise  $SE_2Fe_14B$ , wobei SE zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden, z.B. Neodym und/oder Praseodym und/oder Dysprosium und/oder Holmium ist, als Legierungszusatz zumindest ein weiteres Element aus der Gruppe der schweren Seltenen Erden, z.B. Dysprosium und/oder Terbium, und/oder zumindest eine Verbindung zumindest eines Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere Oxide, an- bzw. eingelagert ist (sind).

EP 0 395 625 A2

## Permanentmagnet(-werkstoff) sowie Verfahren zur Herstellung desselben

Die Erfindung betrifft einen gesinterten SE-Fe-B-Permanentmagnet(-werkstoff). Ferner betrifft die Erfindung ein verfahren zur Herstellung von SE-Fe-B-Permanentmagnet(en) (-werkstoffen), wobei die Bestandteile des Grundwerkstoffes schmelzmetallurgisch hergestellt werden, sodann pulverisiert und im Magnetfeld verpreßt und anschließend gesintert werden.

5 Aus der EP-PS 126 802 sind Permanentmagnete bekannt, die unter anderem als Werkstoffe Seltene Erden sowie Bor und gegebenenfalls Kobalt enthalten. Diese Elemente sind auf Grund der eingesetzten Verfahrensparameter in der magnetischen Phase homogen verteilt. Bei der Herstellung der Magnete wird derart vorgegangen, daß eine schmelzmetallurgisch hergestellte Ausgangslegierung vermahlen wird, worauf das Pulver in einem Magnetfeld gepreßt wird, worauf ein Sintervorgang und eine Wärmebehandlung folgen.

10 Ferner sind aus der EP-PS 101 552 Permanentmagnete bekannt, welche Seltene Erden und Bor und gegebenenfalls weitere Zusatzelemente enthalten. Bei diesen Magneten muß die magnetische Hauptphase allerdings eine intermetallische Verbindung konstanter Zusammensetzung sein, was eine homogene Verteilung aller Elemente bedingt. Bei dieser Ausführungsform besteht jedoch der Nachteil im großen Aufwand auf der legierungstechnischen Seite bei der Herstellung der Ausgangslegierung, welche besonders rein sein 15 muß, um kritische Verunreinigungen zu vermeiden. Abgesehen davon weisen diese Magnete starke Streuungen der magnetischen Daten und schlechte Reproduzierbarkeit auf.

15 Die Erfindung setzt sich zum Ziel, die Nachteile der bekannten Magnete bzw. ihrer Herstellungsverfahren zu beseitigen und Permanentmagnete, die Seltene Erden enthalten, zu erstellen, die gute Temperaturstabilität besitzen. Ferner sollen die Streuungen der magnetischen Kennwerte durch ein neues und 20 verbessertes Fertigungsverfahren verringert werden.

25 Diese Ziele werden bei einem Permanentmagnet(-werkstoff) der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß in bzw. an den Korngrenzen und/oder im Korngrenzenbereich der magnetischen Phase, vorzugsweise  $SE_2Fe_{14}B$ , wobei SE zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltener Erden, vorzugsweise Neodym und/oder Dysprosium und/oder Praseodym, und/oder Holmium ist, als Legierungszusatz zumindest ein weiteres Element aus der Gruppe der schweren Seltener Erden, vorzugsweise Gadolinium, 30 Holmium, Dysprosium und/oder Terbium, und/oder zumindest eine metall- gegebenenfalls oxidbildende Verbindung zumindest eines Elementes aus der Gruppe der Seltener Erden, vorzugsweise der schweren Seltener Erden, insbesondere Oxide und/oder Nitride, gegebenenfalls gemeinsam mit Korngrenzenlegierungszusätzen, umfassend Oxide und/oder Nitride und/oder Boride, zumindest eines der Elemente Kobalt, Chrom, Aluminium, Titan und/oder Tantal, an- bzw. eingelagert ist (sind). Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzmetallurgisch hergestellte, 35 pulverisierte Grundwerkstoff mit pulverisierten Legierungszusätzen, nämlich zumindest einem Element aus der Gruppe der schweren Seltener Erden, vorzugsweise Gadolinium und/oder Holmium und/oder Dysprosium und/oder Terbium und/oder zumindest einer zumindest ein SE- Metall enthaltenden, vorzugsweise thermodynamisch stabilen, gegebenenfalls metalloxidbildenden Verbindung, insbesondere Oxiden und/oder Nitriden, gegebenenfalls gemeinsam mit pulverisierten Korngrenzenlegierungszusätzen, bestehend aus Oxiden und/oder Nitriden und/oder Boriden zumindest eines der Elemente Kobalt, Chrom, 40 Aluminium, Titan oder Tantal vermischt und danach unter Magnetfeldausrichtung mit den Legierungszusätzen und gegebenenfalls den Korngrenzenlegierungszusätzen gemeinsam verpreßt und gesintert sind. Auf Grund der erfindungsgemäßen Vorgangsweise, die eine neue Art einer Korngrenzenlegierungstechnik darstellt, wird eine Reihe von Vorteilen erreicht, indem spezielle Diffusionszonen an den Korngrenzen ausgebildet werden bzw. im Korngrenzenbereich der magnetischen Phase eine Anreicherung von Zusatzwerkstoffen erfolgt, wodurch eine Behinderung der Domänenwandbeweglichkeit bei gleichzeitig kleinerer Korngröße erreicht wird. Damit ergeben sich verbesserte Koerzitivkraftwerte bei gleichzeitig hoher Remanenz bzw. einer Steigerung des Energieproduktes BHmax.

45 Ein besonderes Kennzeichen des neuen erfindungsgemäßen Permanentmagnet(-werkstoffes) ist die spezifische Elementanreicherung in der Korngrenze bzw. im Korngrenzenbereich sowie ein Konzentrationsgradient am Kornrand der magnetischen Phase. Dadurch wird die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft ausgesprochen günstig beeinflußt und zeigt bei Raumtemperatur und insbesondere auch bei erhöhten 50 Temperaturen bei gleichzeitiger hoher Remanenz günstige Werte. Durch diese Eigenschaften kann die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Magnetwerkstoffes auf Arbeitstemperaturen von über 180 °C erweitert werden, wobei die Curietemperatur über 500 °C liegt.

Besonders gute magnetische Werte werden erhalten, wenn die Legierungszusätze, d.h. die dem Grundwerkstoff zugegebenen Elemente bzw. Verbindungen aus der Gruppe der schweren Seltener Erden ausgewählt werden und in Form von thermodynamisch stabilen vorzugsweise die Oxide der SE-Metalle

bildenden Verbindungen eingesetzt bzw. zulegiert werden, wobei vorteilhafterweise durch Mikrodiffusion entstehende Konzentrationsgradienten unter  $5\mu$ , vorzugsweise unter  $0,5\mu$ , ausgebildet werden. Auch die Korngrenzenlegierungszusätze sollen thermodynamisch stabile Verbindungen sein.

Die erfindungsgemäße Wirkung der Korngrenzenanreicherungen dürfte auf partielle Auflösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge zurückzuführen sein, die völlig überraschend auch die Durchschnittskorngröße der magnetischen Phasen herabsetzt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der Grundwerkstoff 15 Atom-% ( $\pm 5$  Atom-%) SE, 77 Atom-% ( $\pm 10$  Atom-%) Fe und 8 Atom-% ( $\pm 5$  Atom-%) B aufweist. Gewisse Variationen in der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes sind somit möglich; ebenso ist der Einsatz verschiedener Seltener Erden im Grundstoff bzw. in den Legierungszusätzen allein oder in Kombination möglich.

Es hat sich erwiesen, daß es zur Vermeidung der Wanderung der Domänenwände ausreicht, wenn die Legierungszusätze 0,2 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 2 Gew.-%, insbesondere 1 bis 1,5 Gew.-% des Grundwerkstoffes ausmachen. Größere Mengen an Legierungszusätzen beeinflussen die Kennwerte des Werkstoffes in unerwünschter Weise.

Um die Oberfläche des pulverisierten Grundwerkstoffes mit den pulverisierten Legierungszusätzen in guten Kontakt zu bringen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die Legierungszusätze Teilchen mit Abmessungen kleiner als  $5\mu$ , vorzugsweise kleiner als  $1\mu$ , insbesondere kleiner als  $0,5\mu$ , vermahlen werden und daß der schmelzmetallurgisch hergestellte Grundwerkstoff zu Teilchen mit Abmessungen kleiner als  $200\mu$ , vorzugsweise kleiner als  $100\mu$ , insbesondere kleiner als  $50\mu$ , insbesondere durch hochenergetische Zerkleinerung, zerkleinert wird. Erfindungsgemäß ist sodann vorgesehen, daß die pulverisierten Legierungszusätze und der zerkleinerte Grundwerkstoff zur Vermengung gemeinsam vermahlen werden, bis die Teilchen des Grundwerkstoffes Abmessungen kleiner als  $30\mu$ , vorzugsweise kleiner als  $20\mu$ , insbesondere kleiner als  $15\mu$ , erreichen. Durch das gemeinsame Vermahlen tritt neben einer Homogenisierung eine Anlagerung der feinen Legierungszusätze an den zerkleinerten Teilchen des Grundwerkstoffes ein, was den nachfolgenden Sintervorgang ausgesprochen gut beeinflußt. Der Grundwerkstoff kann dabei im wesentlichen vollständig mit dem feineren Pulver umgeben werden.

Beim Sintern wird derart vorgegangen, daß im Vakuum so lange gesintert wird, bis an bzw. in den Korngrenzen eine Anreicherung der Legierungszusätze erfolgt bzw. bis sich durch Mikrodiffusion in der magnetischen Phase an den Korngrenzen Konzentrationsgradienten ausbilden, die  $5\mu$ , vorzugsweise  $1\mu$ , insbesondere  $0,5\mu$ , nicht wesentlich überschreiten. Vorteilhaft ist es dabei, wenn nicht länger als 20 Minuten, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten, insbesondere etwa 15 Minuten, gesintert wird bzw. das Sintern gegebenenfalls nur so lange durchgeführt wird, daß keine Zerlegung bzw. vollständige Diffusion der zugegebenen Verbindung, insbesondere keine vollständige Zerlegung gebildeter SE-Oxide bzw. Korngrenzenlegierungszusätze eintritt. Zu große Anlagerungen der Legierungszusätze würden die magnetischen Eigenschaften des Werkstoffes verschlechtern; eine unerwünschte Zerlegung (z.B. Oxidzerlegung) einer zugegebenen Verbindung eines Seltenen Erdmetall es könnte z.B. die Auflösung dieses Metall es in der magnetischen Phase bewirken.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Tabellen, der Zeichnung und Beispielen näher erläutert. Beiliegende Zeichnung zeigt in Fig. 1 ein Flußdiagramm, welches die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte schematisch wiedergibt. Fig. 2 zeigt einen Ablagerungs- bzw. Konzentrationsverlauf.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Verfahrensführung anhand des in Fig. 1 dargestellten schematischen Flußdiagrammes erläutert. Ausgehend von einer schmelzmetallurgisch hergestellten Grundschematischen Legierung erfolgt eine Zerkleinerung dieser Legierung zu einem Pulver mit Abmessungen von vorteilhafterweise kleiner als  $50\mu$ . Die ausgewählten Legierungszusätze werden ebenfalls pulverisiert bzw. vermahlen, vorteilhafterweise auf Teilchen mit Abmessungen kleiner als  $5\mu$ . Diese beiden Pulver werden sodann gemeinsam vermahlen, bis die Teilchen des schmelzmetallurgisch hergestellten Grundwerkstoffes Abmessungen, vorzugsweise kleiner als  $10\mu$  bzw.  $15\mu$ , erhalten. Dieses Pulver mit einer im wesentlichen homogenen Teilchenverteilung, die gegebenenfalls nach einem Homogenisierungsschritt erreicht wird, wird vorliegenden Teilchenverteilung, die gegebenenfalls nach einem Homogenisierungsschritt erreicht wird, wird sodann zu der gewünschten Form im Magnetfeld verpreßt und anschließend bei Temperaturen von  $900^{\circ}$  bis  $1200^{\circ}$  C gesintert.

Wenn man von einem Grundwerkstoff ausgeht, der 15 Atom-% Seltene Erden, 77 Atom-% Eisen und 8 Atom-% Bor enthält, wobei als Seltene Erden vorteilhafterweise Neodym eingesetzt wird, so erhält man in Atom-% schmelzmetallurgisch hergestellten Grundwerkstoff drei ausgeschiedene Phasen mit folgender Zusammensetzung: Eine erste Phase, die etwa 90 bis 95 Vol.-% ausmacht, mit einer Zusammensetzung von 1,8 Atom-% Neodym, 82,4 Atom-% Eisen und 5,8 Atom-% Bor, welche Phase die magnetische Phase darstellt. Als weitere Phase erhält man in einer Menge von etwa 5 bis 10 Vol.-% eine Phase mit etwa 11,1 Atom-%

Neodynam, 44,4 Atom-% Eisen und 44,4 Atom-% Bor, wobei das Verhältnis von 1:4 von Seltenen Erden zu Eisen etwas variieren kann (z.B.  $(1 + \epsilon) : 4$ ). Als weitere Phase erhält man in einer Menge von bis 5 Vol.-% eine neodynamreiche Phase, wobei die letzteren beiden Phasen weitgehend paramagnetisch sind. Um diese drei Phasen beim magnetischen Werkstoff homogen vorliegen zu haben, erfolgt die Pulverisierung bzw. das 5 Mahlen des Grundwerkstoffes. Gleichzeitig hat diese Homogenisierung bzw. Zerkleinerung den Zweck, daß , da beim Sintervorgang die magnetische erste Phase nicht geschmolzen wird, durch ein An- bzw. Aufschmelzen der weiteren Phase die metallische Bindung des Sinterwerkstückes erfolgt. Diese weitere aufschmelzende Phase stellt ferner den Träger für die zugegebenen Legierungszusätze dar und diffundiert mit diesen in die Korngrenzenbereiche der magnetischen Phase bzw. lagert sich dort an. Schematisch ist 10 diese Anlagerung in Fig. 2 dargestellt, in der der Konzentrationsverlauf der Legierungszusätze über den Grenzverlauf zweier Körner dargestellt ist. Man erkennt die an der Grenze zwischen den Körnern angelagerten Legierungszusätze, welche ein Wandern der Domänenwände verhindern und somit die Koerzitivkraft der magnetischen Phase erhöhen.

In der beiliegenden Tabelle 1 werden für vorteilhafte Legierungen die erfundungsgemäß erreichbaren 15 Werte von BH<sub>max</sub> für 25 °C und 160 °C angegeben. Man erkennt, daß die korngrenzenlegierten Werkstoffe durchwegs ein besseres Energieprodukt BH<sub>max</sub> aufweisen, abgesehen davon, daß auch eine bessere Temperaturbeständigkeit und eine einfachere Herstellung gegeben sind.

In der beiliegenden Tabelle 2 sind die erfundungsgemäßen Legierungszusätze angeführt, wie sie den in der Tabelle 1 angeführten Grundwerkstoffen zugesetzt sind.

20

Beispiel:

Eine Legierung der Zusammensetzung Nd (33 Gew.-%), Fe (53 Gew.-%), Co (13 Gew.-%) und B (1 25 Gew.-%) wird auf eine Korngröße kleiner als 100 vorzerkleinert und gemeinsam mit feingemahlenem Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kleiner 5μ) weiter vermahlen. Durch das gemeinsame Vermahlen entsteht eine innige, homogene Vermischung zwischen den beiden Pulvern. Die homogene Mischung der feinen Pulver wird in einem Magnetfeld aufmagnetisiert, ausgerichtet und verpreßt. Bei einer Temperatur zwischen 1000 °C und 1100 °C wird der Grüning gesintert und anschließend zwischen 600 °C und 900 °C wärmebehandelt. Die Remanenz der 30 Magnete bei Raumtemperatur beträgt 1,2T und reduziert sich auf ca. 1,1T bei 160 °C. Die Koerzitivkraft wird von 1400kA/m bei Raumtemperatur auf 650kA/m bei 160 °C reduziert. Das maximale Energieprodukt variiert zwischen 280kJ/m<sup>3</sup> und 240kJ/m<sup>3</sup> im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 160 °C. Durch die inhomogene Verteilung des Dysprosiums im hartmagnetischen (Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Korn, insbesondere durch den Dysprosium-Konzentrationsgradienten entlang des Kornquerschnittes mit steigendem Dy-Gehalt zu den Korngrenzen hin, wird auch bei Co-hältigen SE-Fe-B-Permanentmagneten mit 35 erhöhter Curie-Temperatur auf Grund der Koerzitivkraftsteigerung ein Einsatz dieser Magnete über 160 °C möglich.

40

45

50

55

Tabelle 1

5	ZUSAMMENSETZUNG Atom-%	ERFINDUNGSGEMÄß KORNGRENZENLEGIERT			OHNE KORNGRENZENLEGIERUNG	
		ZUSÄTZE	BHmax kJ/m <sup>3</sup>	BHmax kJ/m <sup>3</sup>	BHmax kJ/m <sup>3</sup>	BHmax kJ/m <sup>3</sup>
			25 °C	170 °C		
10	77Fe-88-15Nd	A1	285	85	290	60
		A2	290	85		
		A3	285	105		
		B1	280	130		
		B2	285	80		
15	77Fe-88-13Nd-2DY	A1	270	160	270	150
		A2	275	160		
		B1	280	150		
20	71Fe-6Co-88-15Nd	A1	270	90	270	80
		A2	260	170		
		B1	265	155		
		A3	280	175		
		A4	270	165		
25	65Fe-12Co-88-15Nd	A1	270	110	260	95
		A2	260	175		
		A3	280	185		
		B1	255	160		
		A4	270	165		
30	57Fe-20Co-88-15Nd	A1	260	115	210	100
		A2	255	155		
		B1	220	155		
		A3	270	165		
		A4	270	170		
35		A1	260	115		
		A2	255	155		
		B1	220	155		
		A3	270	165		
		A4	270	170		
40		A1	260	115		
		A2	255	155		
		B1	220	155		
		A3	270	165		
		A4	270	170		

Tabelle 2

45	ZUSAMMENSETZUNG DER LEGIERUNGSZUSÄTZE	
	ZUSÄTZE (Bezeichnung in Tab 1)	ZUSAMMENSETZUNG DER ZUSÄTZE in Gew.-% bezogen auf Pulvergewicht des Grundmaterials
50	A 1	1 % Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	A 2	1 % Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	A 3	0,5 % Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5 % AlBx
	A 4	0,5 % Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5 % TiN
	B 1	0,5 % Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5 % TaN + 0,5 Dy
	B 2	1 % CoB + 0,5 % TaN

**Ansprüche**

1. Gesinterter SE-Fe-B-Permanentmagnet(-werkstoff), dadurch gekennzeichnet, daß in bzw. an den Korngrenzen und/oder im Korngrenzenbereich der magnetischen Phase, vorzugsweise  $SE_2Fe_{14}B$ , wobei 5 SE zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden, vorzugsweise Neodym und/oder Dysprosium und/oder Praseodym, und/oder Holmium ist, als Legierungszusatz zumindest ein weiteres Element aus der Gruppe der schweren Seltenen Erden, vorzugweise Gadolinium, Holmium, Dysprosium und/oder Terbium und/oder zumindest eine metall-gegebenenfalls oxidbildende Verbindung zumindest eines Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden, vorzugsweise der schweren Seltenen Erden, insbesondere Oxide und/oder Nitride, gegebenenfalls gemeinsam mit Korngrenzenlegierungszusätzen, umfassend Oxide und/oder Nitride und/oder Boride, zumindest eines der Elemente Kobalt, Chrom, Aluminium, Titan und/oder Tantal, an-bzw. eingelagert ist (sind).
2. Permanentmagnet(-werkstoff) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die An- bzw. Einlagerungen an den Korngrenzen bzw. im Korngrenzenbereich eine Dicke von 0,005 bis 10 $\mu$ , vorzugsweise von 15 0,05 bis 1 $\mu$ , insbesondere von 0,05 bis 0,5 $\mu$ , besitzen.
3. Permanentmagnet (-werkstoff) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundwerkstoff 15 Atom-% ( $\pm 5$  Atom-%) SE, 77 Atom-% ( $\pm 10$  Atom-%) Fe und 8 Atom-% ( $\pm 5$  Atom-%) B aufweist.
4. Permanentmagnet(-werkstoff) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen bis zu 30 Atom-% durch Kobalt substituiert ist.
5. Permanent(-werkstoff) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungszusätze 0,2 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 2 Gew.-%, insbesondere 1 bis 1,5 Gew.-% des Grundwerkstoffes ausmachen.
6. Verfahren zur Herstellung von SE-Fe-B-Permanentmagnet(en) (-werkstoffen), wobei die Bestandteile des Grundwerkstoffes schmelzmetallurgisch hergestellt werden, sodann pulverisiert und im Magnetfeld 25 verpreßt und anschließend gesintert werden, insbesondere zur Herstellung von Permanentmagnet(en) (-werkstoffen) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der schmelzmetallurgisch hergestellte, pulverisierte Grundwerkstoff mit pulverisierten Legierungszusätzen, nämlich zumindest einem Element aus der Gruppe der schweren Seitenen Erden, vorzugsweise Gadolinium und/oder Holmium und/oder Dysprosium und/oder Terbium und /oder zumindest einer zumindest ein SE-Metall enthaltenden, vorzugsweise thermodynamisch stabilen, gegebenenfalls metalloxidbildenden Verbindung, insbesondere Oxiden und/oder Nitriden, gegebenenfalls gemeinsam mit pulverisierten Korngrenzenlegierungszusätzen, bestehend aus Oxiden und/oder Nitriden und/oder Boriden zumindest eines der Elemente Kobalt, Chrom, Aluminium, Titan oder Tantal vermengt und danach unter Magnetfeldausrichtung mit den Legierungszusätzen und gegebenenfalls den Korngrenzenlegierungszusätzen gemeinsam verpreßt und gesintert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungszusätze zu Teilchen mit Abmessungen kleiner 5 $\mu$ , vorzugsweise kleiner 1 $\mu$ , insbesondere kleiner 0,5 $\mu$ , vermahlen werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß der schmelzmetallurgisch hergestellte Grundwerkstoff zu Teilchen mit Abmessungen kleiner 200 $\mu$ , vorzugsweise kleiner 100 $\mu$ , insbesondere kleiner 50 $\mu$ , insbesondere durch hochenergetische Zerkleinerung, zerkleinert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverisierten Legierungszusätze und der zerkleinerte Grundwerkstoff zur Vermengung gemeinsam vermahlen werden, bis die Teilchen des Grundwerkstoffes Abmessungen kleiner als 30 $\mu$ , vorzugsweise kleiner 20 $\mu$ , insbesondere kleiner 15 $\mu$ , erreichen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern im Vakuum bei Temperaturen zwischen 800° und 1300° C, vorzugsweise 900° bis 1200° C, vorteilhafterweise bei Temperaturen bis 1000° C, insbesondere bei Temperaturen erfolgt, bei denen die magnetische Phase noch nicht, die anderen Phasen des Grundwerkstoffes jedoch zumindest auf- bzw. angeschmolzen sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß so lange gesintert wird, bis an bzw. in den Korngrenzen(bereichen) eine Anreicherung der Legierungszusätze erfolgt bzw. bis sich durch Mikrodiffusion in der magnetischen Phase an bzw. in den Korngrenzen(bereichen) Konzentrationsgradienten ausbilden, die 5 $\mu$ , vorzugsweise 1 $\mu$ , insbesondere 0,5 $\mu$ , nicht wesentlich überschreiten.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß nicht länger als 20 Minuten, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten, insbesondere etwa 15 Minuten, gesintert wird bzw. das Sintern gegebenenfalls nur so lange durchgeführt wird, daß keine Zerlegung bzw. vollständige Diffusion der als Legierungszusatz zugegebenen Verbindung(en) bzw. allfälliger Korngrenzenlegierungszusätze eintritt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als schmelzmetallurgisch hergestellter Grundwerkstoff ein Werkstoff mit 15 Atom-% ( $\pm 5$  Atom-%) Seltene Erden, 77 Atom-%

( $\pm 10$  Atom-%) Eisen und 8 Atom-% ( $\pm 5$  Atom-%) Bor eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in dem schmelzmetallurgisch hergestellten Werkstoff Eisen bis zu 30 Atom-% durch Kobalt substituiert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungszusätze im Ausmaß von 0,2 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 2 Gew.-%, insbesondere 1 bis 1,5 Gew.-% des schmelzmetallurgisch hergestellten pulverisierten Grundwerkstoffes diesem zugesetzt werden.

5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Grundwerkstoff eingesetzt wird, der als Seltene Erden Neodym und/oder Dysprosium und/oder Holmium enthält.

10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der gesinterte Werkstoff einer Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 350° bis 1200° C unterzogen wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

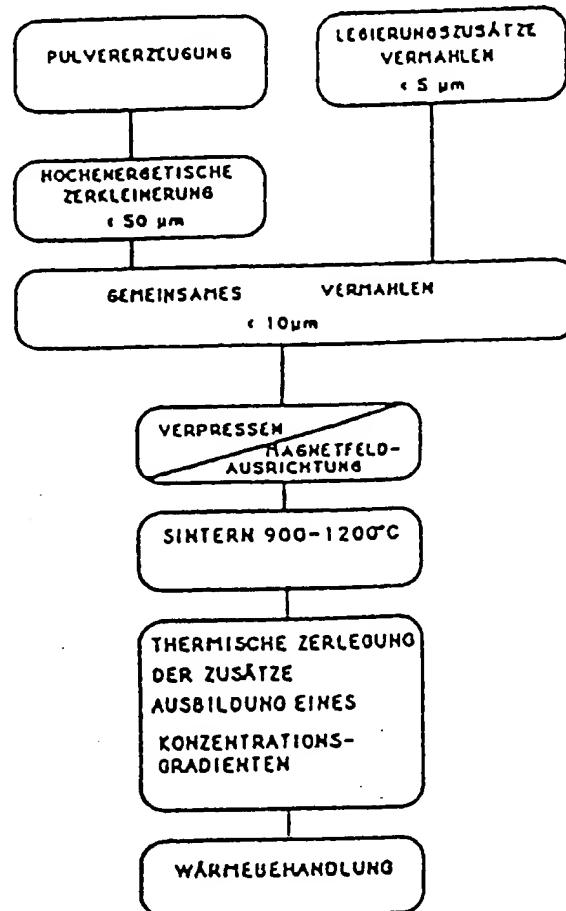


Fig. 1

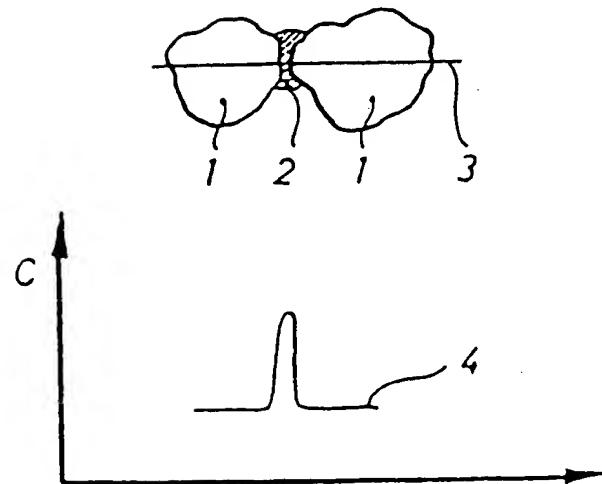


Fig. 2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: 0 395 625 A3

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90890106.9

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: H01F 1/053

22 Anmeldetag: 06.04.90

30 Priorität: 28.04.89 AT 1021/89

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.10.90 Patentblatt 90/44

54 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

58 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 06.11.91 Patentblatt 91/45

71 Anmelder: BÖHLER Gesellschaft m.b.H.  
Nordwestbahnstrasse 12-14  
A-1201 Wien(AT)

72 Erfinder: Pacher, Oskar, Dr.  
Kleinweg 6  
A-8041 Graz(AT)  
Erfinder: Heiss, Siedfried, Dr.

A-3333 Böhlerwerk(AT)

54 Permanent(-werkstoff) sowie Verfahren zu seiner Herstellung.

57 Die Erfindung betrifft einen gesinterten SE-Fe-B Permanentmagnetwerkstoff sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Erfindungsgemäß ist zur Verbesserung der magnetischen Kennwerte vorgesehen, daß in bzw. an den Korngrenzen und/oder im Korn- grenzenbereich der magnetischen Phase, vorzugs- weise  $SE_2Fe_{14}B$ , wobei SE zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden, z.B. Neodym und/oder Praseodym und/oder Dysprosium und/oder Holmium ist, als Legierungszusatz zumindest ein weiteres Element aus der Gruppe der schweren Sel- tenen Erden, z.B. Dysprosium und/oder Terbium, und/oder zumindest eine Verbindung zumindest ei- nes Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere Oxide, an- bzw. eingelagert ist (sind).

EP 0 395 625 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
X	EP-A-0 208 807 (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA) * Ansprüche 1-6 ** Seite 5, Zeile 24 - Seite 8, Zeile 29 * - - -	1,3,4,6,8, 10,16,17	H 01 F 1/053		
X	IEEE TRANSLATION JOURNAL on MAGNETICS in JAPAN vol. 3, no. 2, Februar 1988, NEW YORK US Seiten 145 - 151; K.OHASHI ET AL.: "Effects of Rare Earth Oxide Addi- tion on Nd Fe B Magnets" * das ganze Dokument * - - -	1-3,5-7, 10,11,16			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 206 (C-433)(2653) 3 Juli 1987, & JP-A-62 27548 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD) 05 Februar 1987, * das ganze Dokument * - - -	1,3,4			
E	EP-A-0 389 626 (MITSUBISHI METAL CORP.) * Ansprüche 1, 17, 21-25 ** Seite 23, Absatz 2 - Seite 24, Absatz 2 * - - - - -	1,5,6,9			
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)		
			H 01 F		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
Den Haag	09 September 91	DECANNIERE L.J.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist				
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D: in der Anmeldung angeführtes Dokument				
A: technologischer Hintergrund	L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
O: nichtschriftliche Offenbarung	.....				
P: Zwischenliteratur	&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
X	RAJA K MISHRA ET AL: "THE MICROSTRUCTURE OF HOT FORMED NEODYMIUM-IRON-BORON MAGNETS WITH ENERGY PRODUCT 48 MG OE" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 73, no. 10 PT. 02B, 15 May 1993, pages 6470-6472, XP000380541 * page 6470, column 1, paragraph 2 - page 6471, column 2, paragraph 2 * * page 6472, column 2, paragraph 3; figure 2 * ---	1, 3	H01F1/055 H01F1/057
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 653 (E-1469), 3 December 1993 & JP 05 217744 A (TDK CORP), 27 August 1993 * abstract * ---	8, 10	
X	LIN LI ET AL: "HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY OBSERVATIONS ON TEXTURED RAPIDLY QUENCHED NdFeB PERMANENT MAGNETS" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 70, no. 10 PT 02, 15 November 1991, pages 6459-6461, XP000281686 * page 6459, column 2, paragraph 2 * ---	12, 13, 15-17	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6) H01F
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 490 (C-1249), 13 September 1994 & JP 06(158238 A) (SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD), 7 June 1994 * abstract * ---	18, 20, 22, 23	
Y	EP 0 395 625 A (BOEHLER GMBH) 31 October 1990 * page 3, line 12 - line 27; claim 1 * ---	25, 26, 30	
A	---	29	
The present search report has been drawn up for all claims			
1	Place of search THE HAGUE	Date of completion of the search 25 June 1999	Examiner Decanniere, L
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ..... & : member of the same patent family, corresponding document	
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
Y	JUNG-PIL YANG ET AL: "INFLUENCE OF OXYGEN ON THE STRUCTURE OF ND-RICH PHASE IN THE SINTERED ND15FE77B8 MAGNET" JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 110, no. 3, 1 May 1992, pages L261-L263, XP000324515 * the whole document *	25,26,30	
A	FUERST C D ET AL: "DIFFUSION-ALLOYED ADDITIVES IN DIE-UPSET ND-FE-B MAGNETS" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 69, no. 8, 15 April 1991, pages 5826-5828, XP000241001 * the whole document *	32,33, 35-37, 40,41	
TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)			
The present search report has been drawn up for all claims			
1	Place of search  THE HAGUE	Date of completion of the search  25 June 1999	Examiner  Decanniere, L
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		<p>T : theory or principle underlying the invention      E : earlier patent document, but published on, or after the filing date      D : document cited in the application      L : document cited for other reasons      &amp; : member of the same patent family, corresponding document</p>	
<small>EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)</small>			

X : particularly relevant if taken alone  
 Y : particularly relevant if combined with another document of the same category  
 A : technological background  
 O : non-written disclosure  
 P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention  
 E : earlier patent document, but published on, or after the filing date  
 D : document cited in the application  
 L : document cited for other reasons  
 & : member of the same patent family, corresponding document

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 99 10 5857

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

25-06-1999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0395625	A	31-10-1990	AT 393177 B AT 102189 A DD 294124 A DE 59007732 D PL 164473 B	26-08-1991 15-01-1991 19-09-1991 05-01-1995 31-08-1994